



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Y. Oki et al.
3/23/04
Q 80542
10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日
Date of Application:

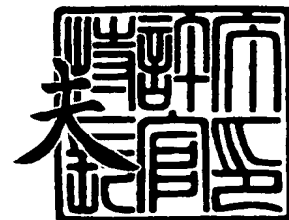
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 0 2 5 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 0 2 5 2]

出 願 人 住 友 化 学 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155608

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01L 23/053

【発明者】

 【住所又は居所】 新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 沖 泰行

【発明者】

 【住所又は居所】 新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 小池 宏信

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中山 亨

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100119471

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 榎本 雅之

 【電話番号】 06-6220-3405



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒繊維およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

元素としてチタン、バナジウムおよびリンを含む酸化物である触媒繊維。

【請求項 2】

X線回折スペクトルにおいてチタン酸化物に相当するピークを示し、バナジウム酸化物およびリン酸化物に相当するピークを示さない請求項 1 に記載の触媒繊維。

【請求項 3】

元素としてジルコニウムを含む酸化物である請求項 1 に記載の触媒繊維。

【請求項 4】

X線回折スペクトルにおいてチタン酸化物に相当するピークを示し、バナジウム酸化物、リン酸化物およびジルコニウム酸化物に相当するピークを示さない請求項 2 に記載の触媒繊維。

【請求項 5】

チタン加水分解重合物および有機溶媒を含有し、元素としてバナジウムおよびリンを含有する紡糸液を紡糸して触媒前駆体繊維を得、得られた触媒前駆体繊維を焼成することを特徴とする請求項 1 に記載の触媒繊維の製造方法。

【請求項 6】

チタン加水分解重合物および有機溶媒を含有し、元素としてバナジウム、リンおよびジルコニウムを含有する紡糸液を紡糸して触媒前駆体繊維を得、得られた触媒前駆体繊維を焼成することを特徴とする請求項 3 に記載の触媒繊維の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載の触媒繊維に、窒素酸化物を含有するガスを接触させることを特徴とする、前記ガスの脱硝方法。

【請求項 8】

請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載の触媒繊維に、有機ハロゲン化物を含むガ

スを接触させることを特徴とする、前記ガスに含まれる有機ハロゲン化物の分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は触媒繊維およびその製造方法に関し、詳しくは硫黄酸化物による触媒性能の低下の少ない触媒繊維と、その製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

触媒繊維は、繊維状の触媒であって、例えば排ガス中の窒素酸化物を還元したり、有機ハロゲン化物を分解するための触媒フィルターに用いられている。かかる触媒繊維として、特許文献1〔特開平05-184923号公報〕には、元素としてチタンおよびバナジウムを含む酸化物であり、リン、ジルコニウムを含まない触媒繊維が開示されている。

【0003】

しかし、かかる従来の触媒繊維は、硫黄酸化物によって被毒され易いという問題があった。硫黄酸化物により被毒されると触媒としての性能が低下してしまう。

【0004】

【特許文献1】 特開平05-184923号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明者は、硫黄酸化物によって被毒されにくい触媒繊維を開発するべく鋭意検討した結果、元素としてチタンおよびバナジウムに加えて、リンを含むことで、硫黄酸化物による被毒が少ない触媒繊維となし得ることを見出し、本発明に至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、元素としてチタン、バナジウムおよびリンを含む酸化物である触媒繊維を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の触媒繊維は、元素としてチタンおよびバナジウムを含む酸化物である。チタンの含有量は、酸化物 (TiO_2) 換算でチタンとバナジウムの酸化物 (TiO_2 と V_2O_5) 換算の合計量に対して通常 0.5 質量倍以上 0.95 質量倍以下、好ましくは 0.65 質量倍以上 0.8 質量倍以下程度であり、バナジウムの含有量は酸化物 (V_2O_5) 換算でチタンとバナジウムの酸化物 (TiO_2 と V_2O_5) 換算の合計量に対して通常 0.05 質量倍以上 0.5 質量倍以下、好ましくは 0.2 質量倍以上 0.35 質量倍以下程度である。

【0008】

本発明の触媒繊維は、元素としてリンを含む酸化物である。リンの含有量は酸化物 (P_2O_5) 換算でチタンとバナジウムの酸化物 (TiO_2 と V_2O_5) 換算の合計量に対して通常 0.001 質量倍以上 0.4 質量倍以下、好ましくは 0.01 質量倍以上 0.1 質量倍以下程度である。

【0009】

本発明の触媒繊維は、元素としてジルコニウムを含む酸化物であってもよい。ジルコニウムを含む場合、その含有量は酸化物 (ZrO_2) 換算でチタンとバナジウムの酸化物 (TiO_2 と V_2O_5) 換算の合計量に対して通常 0.001 質量倍以上 0.4 質量倍以下、好ましくは 0.01 質量倍以上 0.1 質量倍以下程度である。

【0010】

かかる本発明の触媒繊維は、例えばチタン加水分解重合物および有機溶媒を含有し、元素としてバナジウムおよびリンを含有する紡糸液を紡糸して触媒前駆体繊維を得、得られた触媒前駆体繊維を焼成する方法により製造することができる。元素としてジルコニウムを含む触媒繊維は、チタン加水分解重合物および有機溶媒を含有し、元素としてバナジウム、リンおよびジルコニウムを含有する紡糸液を紡糸して触媒前駆体繊維を得、得られた触媒前駆体繊維を焼成する方法により製造することができる。

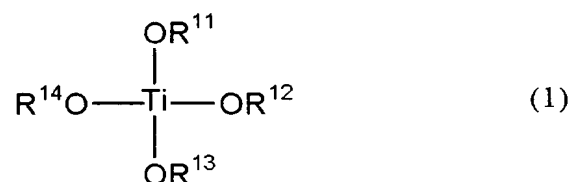
【0011】

チタン加水分解重合物および有機溶媒を含有し、元素としてバナジウムおよびリンを含む紡糸液は、例えばチタン化合物を水と反応させてチタン加水分解重合物を得、得られたチタン加水分解重合物を有機溶媒と混合して紡糸液を得るに際して、チタン化合物をバナジウム化合物およびリン化合物の存在下に水と反応させるか、あるいはチタン加水分解重合物をバナジウム化合物およびリン化合物と共に有機溶媒と混合することで得ることができる。さらにジルコニウムを含む紡糸液は、チタン化合物をジルコニウム化合物の存在下に水と反応させるか、あるいはチタン加水分解重合物をジルコニウム化合物と共に有機溶媒と混合することで得ることができる。

【0012】

チタン化合物としては、例えばチタンアルコキシドが挙げられる。チタンアルコキシドは、式(1)

【化1】



〔式中、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴はそれぞれ独立にアルキル基を示す。〕
で示される化合物であって、得られる触媒繊維の機械的強度の点で、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴は炭素数1～4のアルキル基であることが好ましい。かかるチタンアルコキシドとしては、例えばチタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ*n*-プロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ*n*-ブトキシド、チタンテトラ*sec*-ブトキシド、チタンテトラ*tert*-ブトキシドなどのチタンテトラアルコキシドが好ましく、さらに好ましくはチタンテトライソプロポキシドである。

【0013】

水の使用量はチタン化合物に対して通常、1.5モル倍以上4モル倍以下程度である。

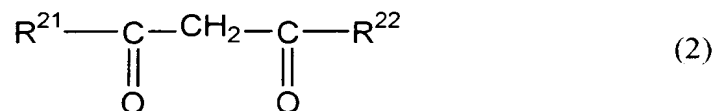
【0014】

反応は通常、有機溶媒中で行なわれる。有機溶媒としては、例えばエタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル類、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられ、それぞれ単独で、または2種以上を混合して用いられる。かかる有機溶媒の使用量は、チタン化合物と水とが混和し得る程度であればよく、通常はチタン化合物に対して0.5モル倍以上であり、経済的には通常50モル倍以下程度である。

【0015】

チタン化合物は、例えば式(2)

【化2】



[式中、 R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立にアルキル基またはアルコキシル基を示す。]

で示される化合物の共存下に水と反応させてもよい。置換基 R^{21} および R^{22} におけるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの炭素数1～4程度のアルキル基が挙げられる。アルコキシル基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの炭素数1～4程度のアルコキシル基などが挙げられる。

かかる式(2)で示される化合物としては、例えばアセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピルなどの β -ジケトン化合物などが挙げられる。

【0016】

また、サリチル酸エチル、サリチル酸メチルなどのサリチル酸アルキルエステルの共存下に水と反応させてもよい。かかる式(2)で示される化合物や、サリチル酸アルキルエステルを用いる場合、その使用量は、チタン化合物に対して通常0.01モル倍以上、好ましくは0.05モル倍以上であり、通常1.9モル倍以下、好ましくは1モル倍以下である。

【0017】

チタン化合物を水と反応させるには、例えば有機溶媒中でチタン化合物および水を混合すればよく、通常はチタン化合物および有機溶媒の混合物に水を添加すればよい。式(2)で示される化合物や、サリチル酸アルキルエステルの共存下に反応させる場合には、チタン化合物、有機溶媒および式(2)で示される化合物や、サリチル酸アルキルエステルの混合物に水を添加すればよい。反応温度は、通常0℃以上有機溶媒および水の沸点以下であり、還流下に反応させてもよい。

【0018】

水は、そのまま加えてもよいが、有機溶媒で希釈して加えることが、均一な触媒前駆体繊維が容易に得られる点で、好ましい。水を有機溶媒で希釈する場合の有機溶媒の使用量は、水に対して1質量倍以上100質量倍以下程度である。

【0019】

反応は通常、不活性ガス雰囲気下で行なわれる。不活性ガスとしては、例えば窒素ガス、アルゴンガスなどが挙げられる。

【0020】

かくしてチタン化合物が加水分解してチタン加水分解物が生成し、これがさらに重合することで、チタン加水分解重合物が生成する。生成した加水分解重合物は、反応後の反応混合物において析出していてもよいし、有機溶媒に溶解していてもよい。

【0021】

反応後の反応混合物から有機溶媒および未反応の水を留去することで、チタン加水分解重合物を取り出してもよい。

【0022】

かくして得られたチタン加水分解重合物を有機溶媒と混合することで紡糸液を得る。

【0023】

有機溶媒としては、例えばエタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル類、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。紡糸液における有機溶媒の含有量は

紡糸液を基準として通常 20 質量%以上 50 質量%以下である。紡糸液において、チタン加水分解重合物、バナジウム化合物およびリン化合物は、有機溶媒に溶解していることが、触媒前駆体繊維が容易に得られる点で、好ましい。

【0024】

元素としてバナジウムおよびリンを含む紡糸液は、例えばチタン化合物を水と反応させてチタン加水分解重合物を得、得られたチタン加水分解重合物を有機溶媒と混合して紡糸液を得るに際して、チタン化合物をバナジウム化合物およびリン化合物の存在下に水と反応させるか、あるいはチタン加水分解重合物をバナジウム化合物およびリン化合物と共に有機溶媒と混合することで得ることができる。さらにジルコニウムを含む紡糸液は、チタン化合物をジルコニウム化合物の存在下に水と反応させるか、あるいはチタン加水分解重合物をジルコニウム化合物と共に有機溶媒と混合することで得ることができる。

【0025】

バナジウム化合物としては、例えばバナジウムアルコキシド、バナジルアルコキシド、トリエトキシバナジル、バナジウムアセチルアセトネート、塩化バナジウム、塩化バナジルなどが挙げられる。

【0026】

リン化合物としては、例えばリン酸エステル、酸性リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン、ホスフィンオキシドなどが挙げられる。

【0027】

ジルコニウム化合物としては、例えばジルコニウムテトラブトキシドなどのジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムブトキシアセチルアセトネートなどのジルコニウムアセチルアセトネートなどが挙げられる。

【0028】

バナジウム化合物およびリン化合物の存在下にチタン化合物を水と反応させることで、バナジウムおよびリンを含有するチタン加水分解重合物が生成する。バナジウム化合物、リン化合物およびジルコニウム化合物の存在下にチタン化合物を水と反応させることで、バナジウム、リンおよびジルコニウムを含有するチタン加水分解重合物が生成する。

【0029】

また、バナジウム化合物およびリン化合物と共にチタン加水分解重合物を有機溶媒と混合することで、バナジウム化合物およびリン化合物をそのまま含むか、あるいはこれらの化合物が加水分解した加水分解生成物を含む紡糸液を得ることができる。バナジウム化合物、リン化合物およびジルコニウム化合物と共にチタン加水分解重合物を有機溶媒と混合することで、バナジウム化合物、リン化合物およびジルコニウム化合物をそのまま含むか、あるいはこれらの化合物が加水分解した加水分解生成物を含む紡糸液を得ることができる。

【0030】

紡糸液は、脂肪酸を含有していてもよい。脂肪酸としては、式(3)

【化3】



[式中、 R^3 は水素原子、飽和炭化水素残基または不飽和炭化水素残基を示す。]

で示される化合物が挙げられ、中でも置換基 R^3 が炭素数8以上の飽和炭化水素残基または不飽和炭化水素残基であるものが好ましい。

【0031】

かかる脂肪酸としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの飽和脂肪酸、

アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸の不飽和脂肪酸などが挙げられる。

【0032】

かかる脂肪酸の含有量は、チタン加水分解重合物のチタン原子に対して、触媒活

性の点で、通常 0.01 モル倍以上、好ましくは 0.05 モル倍以上であり、触媒繊維の機械的強度の点で、0.5 モル倍以下、好ましくは 0.3 モル倍以下である。かかる脂肪酸は通常、チタン加水分解重合体と共に有機溶媒と混合される。

【0033】

かかる紡糸液を紡糸するには、例えばノズル押出紡糸法、遠心紡糸法、吹出紡糸法などの通常の紡糸方法で紡糸すればよい。紡糸に際しては、紡糸された直後の紡糸液を延伸してもよい。延伸には、例えば回転ローラーを用いる方法、空気流を用いる方法などが挙げられる。紡糸に際して防止液の粘度は 10 ポアズ以上 2000 ポアズ以下、好ましくは 20 ポアズ以上 1500 ポアズ以下程度である。紡糸液をこの粘度範囲とするには、例えば紡糸液に含まれる有機溶媒の含有量を適宜調整すればよい。また紡糸液の温度を調整してもよい。かくして紡糸することで紡糸液中の有機溶媒を揮発させ、固形分が繊維状となった触媒前駆体繊維を得ることができる。

【0034】

得られた触媒前駆体繊維は、水蒸気処理されてもよい。触媒前駆体繊維を水蒸気処理するには、例えば触媒前駆体繊維を水蒸気と接触させればよく、通常は水蒸気分圧が通常 0.3 気圧 (0.03 MPa) 以上飽和水蒸気圧以下、好ましくは 0.5 気圧 (0.05 MPa) 以上の雰囲気触媒前駆体繊維を晒せばよい。水蒸気処理温度は通常 70℃以上 300℃以下、好ましくは 85℃以上であり、水蒸気処理時間は通常 1 時間以上 30 時間以下、好ましくは 5 時間以上である。

【0035】

かくして得られた触媒前駆体繊維を焼成するには、通常の方法で焼成すればよい。焼成温度は触媒活性の点で 200℃以上 900℃以下程度である。触媒前駆体繊維は、張力をかけながら焼成されてもよい。

【0036】

かくして得られる本発明の触媒繊維は、触媒活性の点で、X線回折 (XRD) スペクトルにおいてチタン酸化物に相当するピークを示すこと、さらにはアナターゼ型チタン酸化物に相当するピークを示すことがさらに好ましく、例えば XRD

スペクトルから求められるアナターゼ結晶化率が60%以上であることが好ましい。また結晶子径が6 nm以上であることが、更に好ましい。かかる結晶子径は通常200 nm以下である。また、XRDスペクトルにおいてバナジウム酸化物およびリン酸化物に相当するピークを実質的に示さないことが好ましい。本発明の触媒繊維において、チタン、バナジウムおよびリンは、それぞれ独立に酸化物を形成していてもよいし、複合酸化物を形成していてもよい。

【0037】

本発明の触媒繊維がジルコニウムを含む場合、XRDスペクトルにおいてジルコニウム酸化物に相当するピークを実質的に示さないことが好ましい。ジルコニウムを含む触媒繊維である場合に、ジルコニウムは独立で酸化物を形成していてもよいし、チタン、バナジウムおよびリンとともに複合酸化物を形成していてもよい。

【0038】

かかる本発明の触媒繊維は、繊維径(d)が通常0.1 μm 以上100 μm 以下、好ましくは2 μm 以上50 μm 以下であり、繊維長(L)が通常0.2 μm 以上であって長繊維であってもよく、アスペクト比(L/d)が2以上である。

【0039】

本発明の触媒繊維は、触媒活性の点で、BET比表面積が10 m^2/g 以上、さらには180 m^2/g 以上、特には200 m^2/g 以上であり、窒素吸着法により測定される全細孔容積が0.05 cm^3/g 以上、さらには0.2 cm^3/g 以上であり、細孔半径1 nm以上の細孔容積が0.02 cm^3/g 以上、さらには0.2 cm^3/g 以上であることが、好ましい。ここで、BET比表面積は通常400 m^2/g 以下である。

【0040】

かかる本発明の触媒繊維は、例えば脱硝触媒として有用であり、本発明の触媒繊維に、窒素酸化物を含有するガスを接触させることで、このガスを脱硝することができる。また、ダイオキシン類などの有機ハロゲン化物を分解するための有機ハロゲン化物分解触媒としても有用であり、例えば本発明の触媒繊維に、有機ハロゲン化物を含むガスを接触させることで、このガスに含まれる有機ハロゲン化

物を分解することができる。ガスを接触させる際の触媒繊維の温度は、通常 150℃以上であり、通常 900℃以下である。窒素酸化物を含有するガスや、有機ハロゲン化物を含有するガスは、硫黄酸化物を含有していてもよい。

【0041】

【発明の効果】

本発明の触媒繊維は硫黄酸化物によって被毒され難いので、窒素酸化物と共に硫黄酸化物を含有するガスと接触させても、長期間に亙り、この窒素酸化物を還元することができる。また、有機ハロゲン化物と共に硫黄酸化物を含有するガスと接触させても、長期間に亙り、この有機ハロゲン化物を分解することができる。

【0042】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例によって限定されるものではない。

【0043】

なお、以下の実施例において、触媒繊維の BET 比表面積、細孔容積、引張強度、触媒繊維の結晶形、アナターゼ化率、結晶子径および酸量は以下の方法により測定した。

【0044】

(1) BET 比表面積、全細孔容積、細孔半径 1 nm 以上の細孔容積
触媒繊維を乳鉢にて軽く粉砕し、ガス吸着／脱着アナライザー・オムニソープ 360 [コールター (Coulter) 社製] を使い、130℃、6 時間、真空度 6×10^{-5} Torr (8 mPa) 以下の条件で真空脱気した後、窒素ガスを用いた連続容量法にて細孔半径に対する細孔分布曲線を求め、その細孔分布曲線より BET 比表面積、全細孔容積および細孔半径 1 nm 以上の細孔容積を算出した。

【0045】

(2) 触媒繊維の結晶型
触媒を乳鉢にて軽く粉砕し、X 線回折装置 [理学電機(株)製、「RAD-IIA」] を用いて X 線回折スペクトルを求め、このスペクトルから同定した。

【0046】

(3) アナターゼ結晶化率

上記で得たX線回折スペクトルから、アナターゼ型酸化チタン(101)面のピークの面積 S_1 を求めた。別途、同様にして標準試料〔アナターゼ型チタン酸化物の粉末、「STT-65C-S」(商品名)、チタン工業社製〕のアナターゼ型酸化チタン(101)面のピークの面積 S_2 を求めた。触媒繊維の金属換算のチタン含有量(モル分率) x を用いて、式(4)により結晶化率 A (%)を算出した。

【数1】

$$A = S_1 / (S_2 \cdot x) \quad (4)$$

【0047】

(4) アナターゼ結晶子径

上記で得たX線回折スペクトルから、アナターゼ型酸化チタン(101)面の半価幅 β (ラジアン)と(101)面のピーク位置 θ (ラジアン)を求め、式(5)

【数2】

$$L = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (5)$$

〔式中、 K はScherrer定数で0.94、 λ (nm)は測定X線波長(CuK α 線:0.15406nm)を示す。〕

により結晶子径 L (nm)を算出した。

【0048】

(5) 酸量

得られた触媒繊維0.1gをガラスビーズ0.4gと混合し、測定セルに入れ、真空下に20℃/分で350℃に昇温し、同温度で1時間保持する。その後、100℃でアンモニアガス(100Torr(0.013MPa))と30分間接触させて、触媒繊維にアンモニアを吸着させた。次いで同温度で30分間アンモニアガスを排気し、次いでヘリウムガス気流を20Ncm³/分で測定セルに導入しつつ、100℃から10℃/分で昇温して、触媒繊維から脱離したアンモニアを四重極質量分析器で測定して、触媒繊維1gあたりのアンモニアの吸着量(μmol)として、酸量($\mu\text{mol/g}$)を求めた。

【0049】

実施例 1

〔触媒繊維 A の製造〕

チタンテトライソプロポキシド（試薬 1 級、和光純薬工業製）225 g、バナジウムイソプロポキシド（日亜化学工業製）61.9 g、リン酸トリエチル（東京化成工業製）11.5 g、80 質量%ジルコニウム n-ブトキシドの n-ブタノール溶液（Research Chemicals 社製）7.6 g およびアセト酢酸エチル（試薬特級、和光純薬工業製）5.2 g をイソプロピルアルコール（試薬特級、和光純薬工業製）63.9 g に溶解させ、加熱しながら、窒素雰囲気下、1 時間還流して、チタンアルコキシド溶液を調製した。このとき、チタンテトライソプロポキシド、バナジウムイソプロポキシド、リン酸トリエチル、ジルコニウム n-ブトキシドの n-ブタノール溶液の使用量は、酸化物換算で、チタン (TiO_2) 68 質量%、バナジウム (V_2O_5) 25 質量%、リン (P_2O_5) 4.9 質量%、ジルコニウム (ZrO_2) 2.1 質量%である。また、アセト酢酸エチルの添加量はチタンテトライソプロポキシド 1 モルに対し 0.05 モルである。

【0050】

一方、水 32.7 g とイソプロピルアルコール 294.9 g とを混合して水濃度 10 重量%の混合溶液を調製した。この水の量はチタンテトライソプロポキシド 1 モルに対して 2.30 モルである。

【0051】

上記で得たチタンアルコキシド溶液を窒素雰囲気中で還流させると同時に、溶媒を留出させながら、上記で得た混合溶液を攪拌下、添加した。溶媒の留出速度と混合溶液添加による溶媒の供給速度はほぼ等しくなるように調整した。混合溶液の添加時間は 116 分であった。

【0052】

チタンテトライソプロポキシド 1 モルに対して 1.80 モルの水に相当する量の混合溶液を添加したとき、チタンアルコキシド溶液中に重合体の析出が始まった。更に混合溶液の添加を続け、全量添加して、チタン加水分解重合物を含むスラ

リーを得た。

【0053】

上記で得たスラリーを窒素雰囲気中で1時間還流した後、そのまま加熱により溶媒を留出させ、チタン濃度（金属換算）が $3.04 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ になるまで濃縮した。

【0054】

濃縮後、窒素雰囲気中でテトラヒドロフラン（試薬特級、和光純薬工業製）265 gを添加し、1時間還流して重合体を溶解させた後、イソステアリン酸（試薬、和光純薬工業製）22.5 gを加えて1時間還流し、重合体溶液を得た。

【0055】

得られた重合体溶液を窒素雰囲気中で孔径 $3 \mu\text{m}$ のフッ素樹脂製メンブレンフィルターで濾過した後、加熱してイソプロピルアルコールとテトラヒドロフランとの混合溶媒を留出させて濃縮し紡糸液221 gを得た。この紡糸液の 40°C における粘度は50ポアズ（ $5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ）であった。

【0056】

上記で得た紡糸液を 40°C に保持し、 20kgf/cm^2 （ 2MPa ）の窒素ガスにより孔径 $50 \mu\text{m}$ のノズルから 40°C 、相対湿度60%の空気中に押し出し、70 m/分の速度で巻き取り、触媒前駆体繊維を得た。

【0057】

得られた触媒前駆体繊維を 85°C 、相対湿度95%の恒温恒湿器の中に入れて15時間水蒸気処理した後、 $50^\circ\text{C}/\text{時}$ で昇温し、 400°C の空気中で1時間焼成して、アナターゼ型結晶構造を有し繊維径 $15 \mu\text{m}$ の触媒繊維Aを得た。この触媒繊維AのX線回折スペクトルには、チタン酸化物（アナターゼ）のX線回折ピークが観察されたが、バナジウム酸化物、リン酸化物およびジルコニウム酸化物のX線回折ピークは観察されなかった。この触媒繊維AのBET比表面積は $241 \text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は $0.30 \text{cm}^3/\text{g}$ 、細孔半径1 nm以上の細孔容積は $0.30 \text{cm}^3/\text{g}$ 、結晶型はアナターゼ、アナターゼ結晶化率は77%、結晶子径は7.2 nm、酸量は $571 \mu\text{mol/g}$ であった。

【0058】

〔触媒シート A の製造〕

水 1 L (1000 cm³) にパラ系アラミドパルプ (商品名：トワロン 1094、日本アラミド製) 5.46 g、界面活性剤としてラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン (商品名：アンヒトール 24 B、有効成分 26%、花王製) 0.57 g、消泡剤 (商品名：ホームレス P-98、明成化学工業製) 0.50 g、上記で得た触媒繊維 A 7.28 g を順に添加した後、パルプ離解機 (「No. 2529」、熊谷理機工業製) で攪拌して混合液を得た。得られた混合液に水 17 L を添加して攪拌した後、角型シートマシン (「No. 2555」、熊谷理機工業製) によりウェットシートを作製した。得られたウェットシートを脱水、乾燥して、目付け 152 g/m²、250 mm 角の触媒シート A を得た。

【0059】

〔脱硝性能の評価〕

上記で得た触媒シート A を直径 53 mm の円板状に切り抜き、試験シートとした。この試験シートをフェルト 2 枚で挟み、内径 53 mm の反応管の中に固定した後、NO_x 濃度 100 ppm、NH₃ 濃度 100 ppm、O₂ 濃度 10%、H₂O 濃度 20% で 200℃ の混合ガス (組成は分圧比) を流速 1.27 NL/分 (線速：1.0 m/分) で導入して。反応管を通過する前の混合ガスの NO_x 濃度 (C₀) および通過した後のガスの NO_x 濃度 (C₁) を NO_x 自動計測器 (「ECL-77A 型」、柳本製作所製) により測定し、式 (6)

【数 3】

$$R_{\text{NOX}} (\%) = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100 \quad (6)$$

により脱硝率 (R_{NOX}) を求めたところ、65% であった。

【0060】

〔耐 SO_x 試験〕

上記と同様にして切出した試験シートをフェルト 2 枚で挟み、内径 53 mm の反応管に固定した後、SO₂ 濃度 500 ppm、O₂ 濃度 10%、H₂O 濃度 20% を含む 170℃ の混合ガス (組成は分圧比) を流速 1 NL/分で 24 時間導入し、その後、上記と同様にして脱硝率 (R_{NOX}) を求めたところ、55% であった。

【0061】

実施例 2

〔触媒繊維 B の製造〕

チタンテトライソプロポキシド（試薬 1 級、和光純薬工業製）225 g、バナジウムイソプロポキシド（日亜化学工業製）61.9 g、リン酸トリエチル（東京化成工業製）11.5 g およびアセト酢酸エチル（試薬特級、和光純薬工業製）5.2 g をイソプロピルアルコール（試薬特級、和光純薬工業製）71.5 g に溶解させ、加熱しながら、窒素雰囲気下、1 時間還流して、チタンアルコキシド溶液を調製した。このとき、チタンテトライソプロポキシド、バナジウムイソプロポキシド、リン酸トリエチルの使用量は、酸化物換算で、チタン (TiO_2) 70 質量%、バナジウム (V_2O_5) 25 質量%、リン (P_2O_5) 5.0 質量%である。また、アセト酢酸エチルの添加量はチタンテトライソプロポキシド 1 モルに対し 0.05 モルである。

【0062】

一方、水 32.7 g とイソプロピルアルコール 294.9 g とを混合して水濃度 10 重量%の混合溶液を調製した。この水の量はチタンテトライソプロポキシド 1 モルに対して 2.30 モルである。

【0063】

上記で得たチタンアルコキシド溶液を窒素雰囲気中で還流させると同時に、溶媒を留出させながら、上記で得た混合溶液を攪拌下、添加した。溶媒の留出速度と混合溶液添加による溶媒の供給速度はほぼ等しくなるように調整した。混合溶液の添加時間は 116 分であった。

【0064】

チタンテトライソプロポキシド 1 モルに対して 1.80 モルの水に相当する量の混合溶液を添加したとき、チタンアルコキシド溶液中に重合体の析出が始まった。更に混合溶液の添加を続け、全量添加して、チタン加水分解重合物を含むスラリーを得た。

【0065】

上記で得たスラリーを窒素雰囲気中で 1 時間還流した後、そのまま加熱により溶

媒を留出させ、チタン濃度（金属換算）が $5.22 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ になるまで濃縮した。

【0066】

濃縮後、窒素雰囲気中でテトラヒドロフラン（試薬特級、和光純薬工業製）269 g を添加し、1時間還流して重合体を溶解させた後、イソステアリン酸（試薬、和光純薬工業製）22.5 g を加えて1時間還流し、重合体溶液を得た。

【0067】

得られた重合体溶液を窒素雰囲気中で孔径 $3 \mu\text{m}$ のフッ素樹脂製メンブレンフィルターで濾過した後、加熱してイソプロピルアルコールとテトラヒドロフランとの混合溶媒を留出させて濃縮し紡糸液 221 g を得た。この紡糸液の 40°C における粘度は 50 ポアズ ($5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) であった。

【0068】

上記で得た紡糸液を 40°C に保持し、 20 kgf/cm^2 (2 MPa) の窒素ガスにより孔径 $50 \mu\text{m}$ のノズルから 40°C 、相対湿度 60% の空気中に押し出し、70 m/分の速度で巻き取り、触媒前駆体繊維を得た。

【0069】

得られた触媒前駆体繊維を 85°C 、相対湿度 95% の恒温恒湿器の中に入れて15時間水蒸気処理した後、 $50^\circ\text{C}/\text{時}$ で昇温し、 400°C の空気中で1時間焼成して、アナターゼ型結晶構造を有し繊維径 $15 \mu\text{m}$ の触媒繊維 B を得た。この触媒繊維 B の X 線回折スペクトルには、チタン酸化物（アナターゼ）の X 線回折ピークが観察されたが、バナジウム酸化物およびリン酸化物の X 線回折ピークは観察されなかった。この触媒繊維 B の BET 比表面積は $213 \text{ m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、細孔半径 1 nm 以上の細孔容積は $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、結晶型はアナターゼ、アナターゼ結晶化率は 76%、結晶子径は 6.6 nm、酸量は $540 \mu\text{mol/g}$ であった。

【0070】

〔触媒シート B の製造〕

水 1 L にパラ系アラミドパルプ（商品名：トワロン 1094、日本アラミド製）5.52 g、界面活性剤としてラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン（商品名：

アンヒトール 24 B、有効成分 26 %、花王製) 0.61 g、消泡剤 (商品名: ホームレス P-98、明成化学工業製) 0.51 g、上記で得た触媒繊維 B 7.27 g を順に添加した後、パルプ離解機 (「No. 2529」、熊谷理機工業製) で攪拌して混合液を得た。得られた混合液に水 17 L を添加して攪拌した後、角型シートマシーン (「No. 2555」、熊谷理機工業製) によりウェットシートを作製した。得られたウェットシートを脱水、乾燥して、目付け 152 g/m²、250 mm 角の触媒シート B を得た。

【0071】

〔脱硝性能の評価〕

触媒シート A に代えて上記で得た触媒シート B を用いる以外は実施例 1 と同様に操作して、この触媒シート B の脱硝率 (R_{NOX}) を求めたところ、65 %であった。

【0072】

〔耐 SO_x 試験〕

触媒シート A に代えて上記で得た触媒シート B を用いる以外は実施例 1 と同様に操作して耐 SO_x 試験 1 を行い、脱硝率 (R_{NOX}) を求めたところ、51 %であった。

【0073】

比較例 1

〔触媒繊維 C の製造〕

チタンテトライソプロポキシド (試薬 1 級、和光純薬工業製) 255 g、バナジウムイソプロポキシド (日亜化学工業製) 70.1 g、およびアセト酢酸エチル (試薬特級、和光純薬工業製) 5.84 g を、イソプロピルアルコール (試薬特級、和光純薬工業製) 94.1 g に溶解させ、窒素雰囲気下、1 時間還流して、チタンアルコキシド溶液を調製した。このとき、チタンテトライソプロポキシドおよびバナジウムイソプロポキシドの使用量は、酸化物換算で、チタン (TiO₂) 73 質量%、バナジウム (V₂O₅) 27 質量%となる量である。また、アセト酢酸エチルの添加量はチタンテトライソプロポキシド 1 モルに対し 0.05 モルである。

【0074】

一方、水 37.0 g とイソプロピルアルコール 334 g とを混合して水濃度 10 重量%の混合溶液を調製した。この水の量はチタンテトライソプロポキシド 1 モルに対して 2.30 モルである。

【0075】

上記で得たチタンアルコキシド溶液を窒素雰囲気中で還流させると同時に、溶媒を留出させながら、上で得られた混合溶液を攪拌下、添加した。溶媒の留出速度と混合溶液添加による溶媒の供給速度はほぼ等しくなるように調整した。混合溶液の添加時間は 116 分であった。

【0076】

チタンテトライソプロポキシド 1 モルに対して 1.80 モルの水に相当する量の混合溶液を添加したとき、チタンアルコキシド溶液中に重合体の析出が始まった。更に混合溶液の添加を続け、全量添加して、チタン加水分解重合物を含むスラリーを得た。

【0077】

上記で得たスラリーを窒素雰囲気中で 1 時間還流した後、そのまま加熱により溶媒を留出させ、チタン濃度（金属換算）が $3.07 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ になるまで濃縮した。

【0078】

濃縮後、窒素雰囲気中でテトラヒドロフラン（試薬特級、和光純薬工業製）271 g を添加し、1 時間還流して重合体を溶解させた後、イソステアリン酸（試薬、和光純薬工業製）25.5 g を加えて 1 時間還流し、重合体溶液を得た。

【0079】

得られた重合体溶液を窒素雰囲気中で孔径 $3 \mu\text{m}$ のフッ素樹脂製メンブレンフィルターで濾過した後、加熱してイソプロピルアルコールとテトラヒドロフランとの混合溶媒を留出させて濃縮し紡糸液 262 g を得た。この紡糸液の 40°C における粘度は 50 ポアズ ($5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) であった。

【0080】

上記で得た紡糸液を 40°C に保持し、 20 kgf/cm^2 (2 MPa) の窒素ガ

スで孔径 $50\text{ }\mu\text{m}$ のノズルから 40°C 、相対湿度 60% の空気雰囲気中に押し出し、 70 m/分 の速度で巻き取り、触媒前駆体繊維を得た。

【0081】

得られた触媒前駆体繊維を 85°C 、相対湿度 95% の恒温恒湿器の中に入れて 15 時間水蒸気処理した後、 200°C/時 で昇温し、 350°C の空气中で 1 時間焼成して、アナターゼ型結晶構造を有し繊維径 $15\text{ }\mu\text{m}$ の触媒繊維 C を得た。この触媒繊維 C の X 線回折スペクトルには、チタン酸化物（アナターゼ）の X 線回折ピークが観察されたが、バナジウム酸化物の X 線回折ピークは観察されなかった。この触媒繊維 C の BET 比表面積は $215\text{ m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は $0.18\text{ cm}^3/\text{g}$ 、細孔半径 1 nm 以上の細孔容積は $0.18\text{ cm}^3/\text{g}$ 、結晶型はアナターゼ、アナターゼ結晶化率は 71% 、結晶子径は 6.3 nm 、酸量は $462\text{ }\mu\text{mol/g}$ であった。

【0082】

〔触媒シート C の製造〕

水 1 L にパラ系アラミドパルプ（商品名：トワロン 1094、日本アラミド製） 5.43 g 、界面活性剤としてラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン（商品名：アンヒトール 24B、有効成分 26% 、花王製） 0.55 g 、消泡剤（商品名：ホームレス P-98、明成化学工業製） 0.55 g 、上記で得た触媒繊維 B 7.28 g を順に添加した後、パルプ離解機（「No. 2529」、熊谷理機工業製）で攪拌して混合液を得た。得られた混合液に水 17 L を添加して攪拌した後、角型シートマシン（No. 2555、熊谷理機工業製）によりウェットシートを作製した。得られたウェットシートを脱水、乾燥して、目付け 15.1 g/m^2 、 250 mm 角の触媒シート C を得た。

【0083】

〔脱硝性能の評価〕

触媒シート A に代えて上記で得た触媒シート C を用いる以外は実施例 1 と同様に操作して、この触媒シート C の脱硝率 (R_{NOX}) を求めたところ、 66% であった。

【0084】

〔耐 S O x 試験〕

触媒シート A に代えて上記で得た触媒シート C を用いる以外は実施例 1 と同様に操作して耐 S O x 試験 1 を行い、脱硝率 (R_{NOX}) を求めたところ、4 7 % であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硫黄酸化物によって被毒されにくい触媒繊維を提供する。

【解決手段】 本発明の触媒繊維は、元素としてチタン、バナジウムおよびリンを含む酸化物であり、さらにジルコニウムを含む酸化物であってもよい。X線回折スペクトルにおいてチタン酸化物に相当するピークを示し、バナジウム酸化物、リン酸化物、ジルコニウム酸化物に相当するピークを示さない。チタン加水分解重合物および有機溶媒を含有し、元素としてバナジウム、リン、ジルコニウムを含有する紡糸液を紡糸して触媒前駆体繊維を得、得られた触媒前駆体繊維を焼成して製造される。窒素酸化物を含有するガスを接触させて、このガスを脱硝したり、有機ハロゲン化物を含むガスを接触させて、このガスに含まれる有機ハロゲン化物を分解できる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 0 2 5 2

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
新規登録

住 所
氏 名

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
住友化学工業株式会社